

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-163969

(43)Date of publication of application : 09.06.1992

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

(21)Application number : 02-290057

(71)Applicant : TOYODA GOSEI CO LTD  
TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB  
INC  
UNIV NAGOYA  
RES DEV CORP OF JAPAN

(22)Date of filing : 27.10.1990

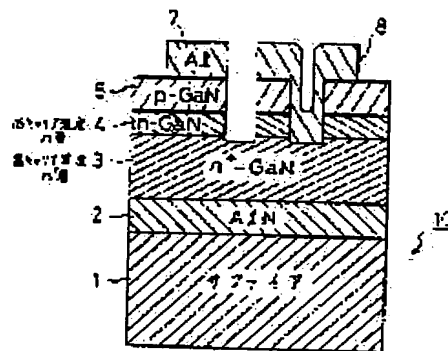
(72)Inventor : MANABE KATSUHIDE  
SASA MICHINARI  
KATO HISAYOSHI  
YAMAZAKI SHIRO  
HASHIMOTO MASAFUMI  
AKASAKI ISAMU

## (54) LIGHT EMITTING ELEMENT OF GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve emitted light intensity and to stabilize a driving voltage by forming a p-n junction in a GaN compound semiconductor light emitting element, and forming an n-type layer in a double structure of low and high carrier concentrations.

CONSTITUTION: In a light emitting diode 10, a buffer layer 2 is formed on a sapphire board 1, a high carrier concentration n+ type layer 3, a low carrier concentration n-type layer 4 and a p-type layer 5 are sequentially formed thereon. Electrodes 7, 8 made of aluminum are formed. The emitted light intensity of the thus constructed diode 10 is a specific value mcd, which is specific magnification as compared with the case in which an i-type layer is connected to an n-type layer simply. The number of light emitting points is increased. Further, a driving voltage is lowered by introducing the p-type layer, and its irregularity is reduced. Thus, a p-n junction is performed to increase the amount of carrier to be injected, and light emitting efficiency and luminance are improved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-163969

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>  
H 01 L 33/00識別記号 庁内整理番号  
C 8934-4M

④公開 平成4年(1992)6月9日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭発明の名称 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

⑰特 願 平2-290057

⑱出 願 平2(1990)10月27日

⑰発明者 真部 勝 英 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑰発明者 佐々 道 成 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑰出願人 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

⑰出願人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

⑰出願人 名古屋大学 愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし)

⑰出願人 新技術事業団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号

⑰代理人 弁理士 藤谷 修

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

## 2. 特許請求の範囲

p導電型を示す窒化ガリウム系化合物半導体( $Al_xGa_{1-x}N$ ;  $x=0$ を含む)からなるp層と、

前記p層に接合する低キャリア濃度の窒化ガリウム系化合物半導体( $Al_xGa_{1-x}N$ ;  $x=0$ を含む)から成る低キャリア濃度n層と、

前記低キャリア濃度n層に接合する高キャリア濃度の窒化ガリウム系化合物半導体( $Al_xGa_{1-x}N$ ;  $x=0$ を含む)から成る高キャリア濃度n<sup>+</sup>層と

を有する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は青色発光の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子に関する。

## 【従来技術】

従来、青色の発光ダイオードとしてGaN系の化合物半導体を用いたものが知られている。そのGaN

系の化合物半導体は直接遷移であることから発光効率が高いこと、光の3原色の1つである青色を発光色とすること等から注目されている。

このようなGaN系の化合物半導体を用いた発光ダイオードは、サファイア基板上に直接又は窒化アルミニウムから成るバッファ層を介在させて、n導電型のGaN系の化合物半導体から成るn層を成長させ、そのn層の上にp型不純物を添加してi型のGaN系の化合物半導体から成るi層を成長させた構造をとっている(特開昭62-119196号公報、特開昭63-188977号公報)。

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記構造の発光ダイオードの発光強度は未だ十分ではない。又、pn接合でないため、駆動電圧バラツキ、しかも高くなることがある。これらの改良が望まれている。

そこで、本発明の目的は、GaN系の化合物半導体の発光ダイオードの青色の発光強度を向上させること及び駆動電圧を安定させることである。

## 【課題を解決するための手段】

本発明の構成は、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、p導電型を示す窒化ガリウム系化合物半導体( $Al_xGa_{1-x}N$ ;  $x=0$ を含む)からなるp層と、p層に接合する低キャリア濃度の窒化ガリウム系化合物半導体( $Al_xGa_{1-x}N$ ;  $x=0$ を含む)から成る低キャリア濃度n層と、低キャリア濃度n層に接合する高キャリア濃度の窒化ガリウム系化合物半導体( $Al_xGa_{1-x}N$ ;  $x=0$ を含む)から成る高キャリア濃度n<sup>+</sup>層とを形成し、pn接合を形成すると共にn層を低キャリア濃度と高キャリア濃度の二重層構造としたことである。

#### 【発明の作用及び効果】

本発明は、従来のi層とn層との接合に代えて、p層とn層との接合が可能となった。この結果、注入キャリアの量が増加し、発光効率及び発光輝度を向上させることができた。

又、n層をp層と接合する側から順に、低キャリア濃度n層と高キャリア濃度n<sup>+</sup>層との二重層構造とすることで、発光ダイオードの青色の発光強度を増加させることができた。

の上に膜厚約0.2 $\mu$ mのGa<sub>0.2</sub>Nから成るp層5が形成されている。そして、p層5に接続するアルミニウムで形成された電極7と高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3に接続するアルミニウムで形成された電極8とが形成されている。

次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。

上記発光ダイオード10は、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と記す)による気相成長により製造された。

用いられたガスは、NH<sub>3</sub>とキャリアガスH<sub>2</sub>とトリメチルガリウム(Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMG」と記す)とトリメチルアルミニウム(Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMA」と記す)とシラン(SiH<sub>4</sub>)とシクロペンタジエニルマグネシウム(Mg(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) (以下、「CP<sub>2</sub>Mg」と記す)である。

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とする単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。

次に、常圧でH<sub>2</sub>を流速2ℓ/分で反応室に流し

即ち、高キャリア濃度n<sup>+</sup>層によりn層全体の電気抵抗を小さくでき、発光ダイオードの直列抵抗が下がり、発光ダイオードの発熱を抑えることができる。又、p層に接合するn層は低キャリア濃度とすること、つまりGa<sub>0.2</sub>Nを高純度化して発光領域(p層及びその近傍)の青色発光を劣化させる不純物原子濃度を抑えることができる。又、p層に接合するn層は、結晶歪みの少ないものとしてすることができる。以上の作用により青色の発光強度が向上した。

#### 【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

第1図において、発光ダイオード10は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1に500ÅのAl<sub>0.2</sub>Nのパッファ層2が形成されている。そのパッファ層2の上には、順に、膜厚約2.2 $\mu$ mのGa<sub>0.2</sub>Nから成る高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3と膜厚約1.5 $\mu$ mのGa<sub>0.2</sub>Nから成る低キャリア濃度n層4が形成されており、更に、低キャリア濃度n層4

ながら温度1100℃でサファイア基板1を気相エッチングした。

次に、温度を400℃まで低下させて、H<sub>2</sub>を20ℓ/分、NH<sub>3</sub>を10ℓ/分、TMAを1.8 $\times 10^{-5}$ モル/分で供給してAl<sub>0.2</sub>Nのパッファ層2が約500Åの厚さに形成された。

次に、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、H<sub>2</sub>を20ℓ/分、NH<sub>3</sub>を10ℓ/分、TMGを1.7 $\times 10^{-4}$ モル/分、H<sub>2</sub>で0.86ppmまで希釈したシラン(SiH<sub>4</sub>)を200ml/分の割合で30分間供給し、膜厚約2.2 $\mu$ m、キャリア濃度1.5 $\times 10^{18}$ /cm<sup>3</sup>のGa<sub>0.2</sub>Nから成る高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3を形成した。

続いて、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、H<sub>2</sub>を20ℓ/分、NH<sub>3</sub>を10ℓ/分、TMGを1.7 $\times 10^{-4}$ モル/分の割合で20分間供給し、膜厚約1.5 $\mu$ m、キャリア濃度1 $\times 10^{18}$ /cm<sup>3</sup>のGa<sub>0.2</sub>Nから成る低キャリア濃度n層4を形成した。

次に、サファイア基板1を900℃にして、H<sub>2</sub>を20ℓ/分、NH<sub>3</sub>を10ℓ/分、TMGを1.7 $\times 10^{-4}$ モル/分、CP<sub>2</sub>Mgを3 $\times 10^{-6}$ モル/分の割合で3

分間供給して、膜厚 0.2 $\mu$ m の GaN から成る i 層 5 を形成した。この状態では、i 層 5 は絶縁体である。

次に、反射電子線回折装置を用いて、この i 層 5 に一様に電子線を照射した。電子線の照射条件は、加速電圧 10KV、試料電流 1 $\mu$ A、ビームの移動速度 0.2mm/sec、ビーム径 60 $\mu$ m  $\phi$ 、真空度  $2.1 \times 10^{-5}$  Torr である。この電子線の照射により、i 層 5 は抵抗率は  $10^8 \Omega \text{ cm}$  以上の絶縁体から抵抗率  $40 \Omega \text{ cm}$  の p 導電型半導体となった。このようにして、p 導電型を示す p 層 5 が得られる。

このようにして、第 2 図に示すような多層構造のウエハが得られた。

以下に述べられる第 3 図から第 7 図、第 9 図から第 12 図は、ウエハ上の 1 つの素子のみを示す断面図であり、実際は、この素子が連続的に繰り返されたウエハについて、処理が行われ、その後、各素子毎に切断される。

第 3 図に示すように、p 層 5 の上に、スパッタリングにより SiO<sub>2</sub> 層 11 を 2000 Å の厚さに形成し

層 13 の上にフォトリソグレイ 14 を塗布して、フォトリソグレイにより、そのフォトリソグレイ 14 が高キャリア濃度 n<sup>+</sup> 層 3 及び p 層 5 に対する電極部が残るように、所定形状にパターン形成した。

次に、第 7 図に示すようにそのフォトリソグレイ 14 をマスクとして下層の Al 層 13 の露出部を硝酸系エッチング液でエッチングし、フォトリソグレイ 14 をアセトンで除去し、高キャリア濃度 n<sup>+</sup> 層 3 の電極 8、p 層 5 の電極 7 を形成した。

その後、上記の如く処理されたウエハは、各素子毎に切断され、第 1 図に示す pn 構造の窒化ガリウム系発光素子を得た。

このようにして製造された発光ダイオード 10 の発光強度を測定したところ 10mcd であった。これは、単純に i 層とキャリア濃度  $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 、厚さ 4 $\mu$ m の n 層とを接続した従来の発光ダイオードに比べて、発光強度が 10 倍に向上した。

さらに、i 層を使用したときの駆動電圧 (10mA) が 10~15V ばらついたのが、p 層の導入により駆動電圧は 7V 程度と低くなりばらつきも少なくなっ

た。次に、その SiO<sub>2</sub> 層 11 上にフォトリソグレイ 12 を塗布して、フォトリソグレイにより、そのフォトリソグレイ 12 を高キャリア濃度 n<sup>+</sup> 層 3 に対する電極形成部位 A とその電極形成部を p 層 5 に対する電極と絶縁分離する溝を形成する部位 B のフォトリソグレイを除去したパターンに形成した。

次に、第 4 図に示すように、フォトリソグレイ 12 によって覆われていない SiO<sub>2</sub> 層 11 をフッ化水素酸系エッチング液で除去した。

次に、第 5 図に示すように、フォトリソグレイ 12 及び SiO<sub>2</sub> 層 11 によって覆われていない部位の p 層 5 とその下の低キャリア濃度 n 層 4 と高キャリア濃度 n<sup>+</sup> 層 3 の上面一部を、真空度 0.04 Torr、高周波電力 0.44W/cm<sup>2</sup>、CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> ガスを 10ml/分の割合で供給しドライエッチングした後、Ar でドライエッチングした。

次に、第 6 図に示すように、p 層 5 上に残っている SiO<sub>2</sub> 層 11 をフッ化水素酸で除去した。

次に、第 7 図に示すように、試料の上全面に、Al 層 13 を蒸着により形成した。そして、その Al

た。

又、発光面を観察した所、発光点の数が増加していることも観察された。

尚、比較のために、低キャリア濃度 n 層 4 のキャリア濃度を各種変化させた上記試料を製造して、発光強度及び発光スペクトラムを測定した。その結果を、第 8 図に示す。

キャリア濃度が増加するに連れて、発光強度が減少し、且つ、発光波長が赤色側に変位することが分かる。このことは、ドーピング元素のシリコンが p 層 5 に不純物元素として拡散または混入するためであると思われる。

又、発光ダイオード 10 は、次のようにして製造することもできる。

上述したのと同様な方法で、第 2 図に示すように各層を積層させる。ただし、p 層 5 に代えて i 層 50 (第 9 図) が積層されている。即ち、i 層 50 には電子線が照射されていない。従って、この積層状態では、i 層 50 は絶縁体 (i 型) である。

次に、この積層されたウエハにおいて、第9図に示すように、高キャリア濃度 $n^+$ 層3に対する電極形成部位Aだけに、エッチングにより溝が形成された。

次に、第10図に示すように、 $i$ 層50の一部にのみ、電子線を照射して、 $p$ 導電型半導体の $p$ 層5が形成された。この時、 $p$ 層5以外の部分、即ち、電子線の照射されなかった部分は、絶縁体の $i$ 層50のままである。従って、 $p$ 層5は、縦方向に対しては、低キャリア濃度 $n$ 層4と $pn$ 接合を形成するが、横方向には、 $p$ 層5は、周囲に対して、 $i$ 層50により電氣的に絶縁分離される。

次に、第11図に示すように、 $p$ 層5と $i$ 層50と高キャリア濃度 $n^+$ 層3に対する電極形成部位Aの上全面に、 $Al$ 層20が蒸着により形成された。そして、その $Al$ 層20の上にフォトリソグرافにより、そのフォトリソグراف21が高キャリア濃度 $n^+$ 層3及び $p$ 層5に対する電極部が残るように、所定形状にパターン形成した。

ましい。キャリア濃度が $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 以上となると発光強度が低下するので望ましくなく、 $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 以下となると発光素子の直列抵抗が高くなりすぎ電流を流すと発熱するので望ましくない。又、膜厚が $2\mu\text{m}$ 以上となると発光素子の直列抵抗が高くなりすぎ電流を流すと発熱するので望ましくなく、膜厚が $0.5\mu\text{m}$ 以下となると発光強度が低下するので望ましくない。

更に、高キャリア濃度 $n^+$ 層のキャリア濃度は $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ で膜厚は $2 \sim 10\mu\text{m}$ が望ましい。キャリア濃度が $1 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 以上となると結晶性が悪化するので望ましくなく、 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 以下となると発光素子の直列抵抗が高くなりすぎ電流を流すと発熱するので望ましくない。又、膜厚が $10\mu\text{m}$ 以上となると基板が湾曲するので望ましくなく、膜厚が $2\mu\text{m}$ 以下となると発光素子の直列抵抗が高くなりすぎ電流を流すと発熱するので望ましくない。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の具体的な一実施例に係る発光

次に、そのフォトリソグراف21をマスクとして下層の $Al$ 層20の露出部を硝酸系エッチング液でエッチングし、フォトリソグراف21をアセトンで除去し、第12図に示すように、高キャリア濃度 $n^+$ 層3の電極52、 $p$ 層5の電極51を形成した。

その後、上述のように形成されたウエハが各素子毎に切断された。

尚、マグネシウム $Mg$ のドーピングガスは、上述のガスの他、メチルシクロペンタジエニルマグネシウム $Mg((C_5H_5)CH_3)_2$ を用いても良い。

又、上記実施例では、 $p$ 層のドーピング元素は、マグネシウム( $Mg$ )である。 $Mg$ を単にドーピングした場合には、 $i$ 型(絶縁)となる。この $i$ 型の層に電子線を照射することで、 $p$ 導電型に変化させることができる。電子線の照射条件としては、加速電圧 $1\text{KV} \sim 50\text{KV}$ 、試料電流 $0.1\mu\text{A} \sim 1\text{mA}$ が望ましい。

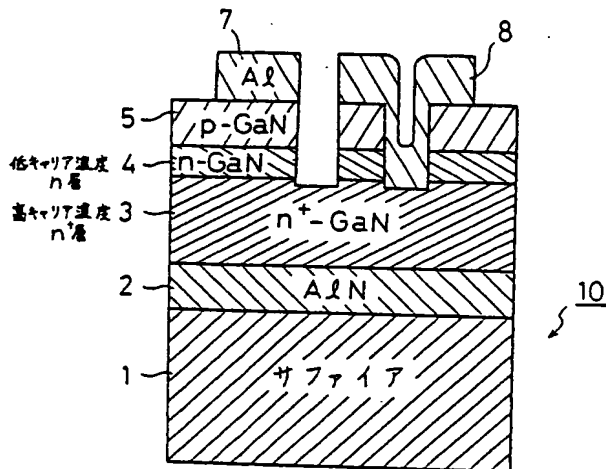
又、上記低キャリア濃度 $n$ 層のキャリア濃度は $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ で膜厚は $0.5 \sim 2\mu\text{m}$ が望

ダイオードの構成を示した構成図、第2図乃至第7図は同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図、第8図は低キャリア濃度 $n$ 層のキャリア濃度と発光強度及び発光波長との関係を示した測定図、第9図乃至第12図は、他の製造方法による発光ダイオードの製造工程を示した断面図である。

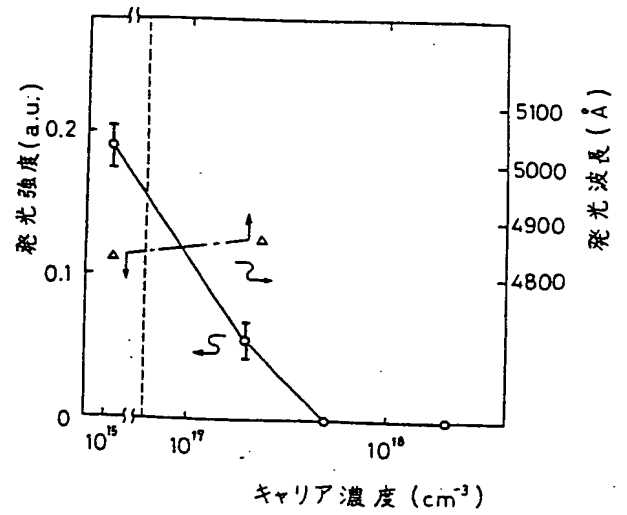
- 10 ……発光ダイオード    1 ……サファイア基板  
2 ……パッファ層    3 ……高キャリア濃度 $n^+$ 層  
4 ……低キャリア濃度 $n$ 層    5 …… $p$ 層  
50 …… $i$ 層    7, 8, 51, 52 ……電極

特許出願人    豊田合成株式会社  
特許出願人    株式会社豊田中央研究所  
特許出願人    名古屋大学長  
特許出願人    新技術事業団  
代理人    弁理士    藤谷    修

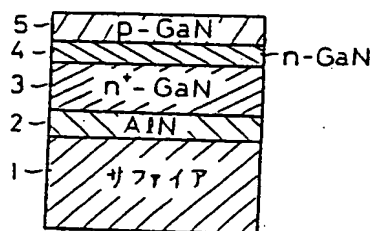
第 1 図



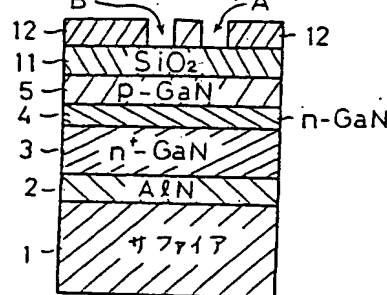
第 8 図



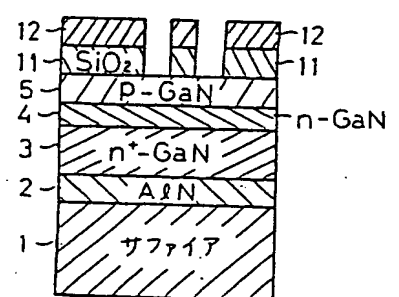
第 2 図



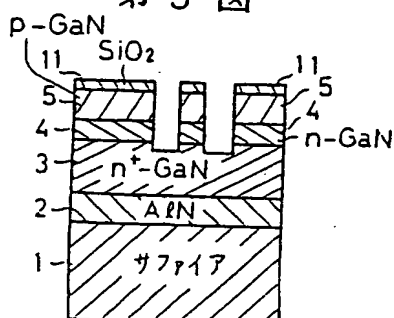
第 3 図



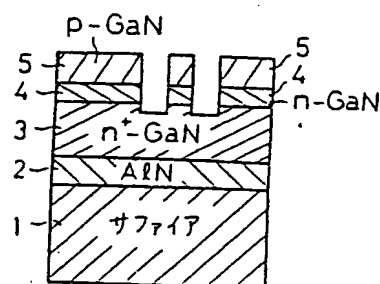
第 4 図



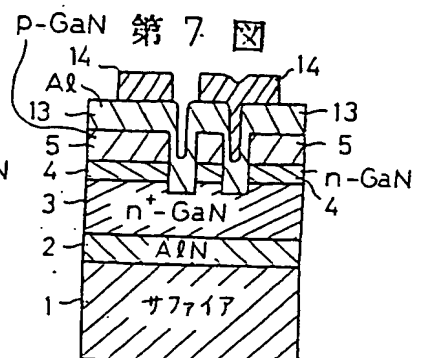
第 5 図



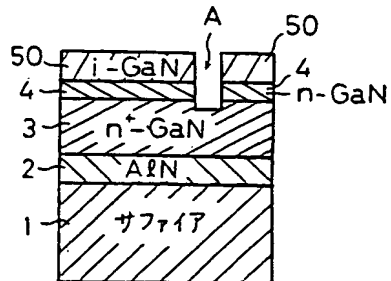
第 6 図



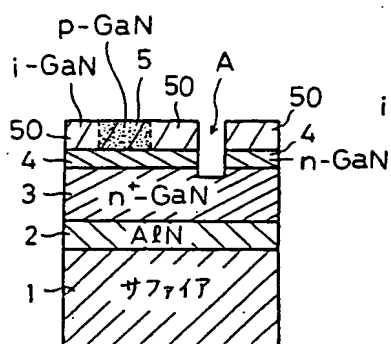
第 7 図



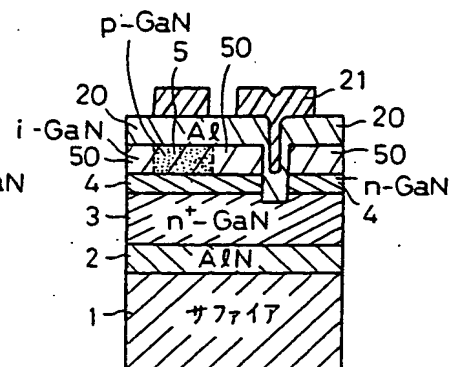
第 9 図



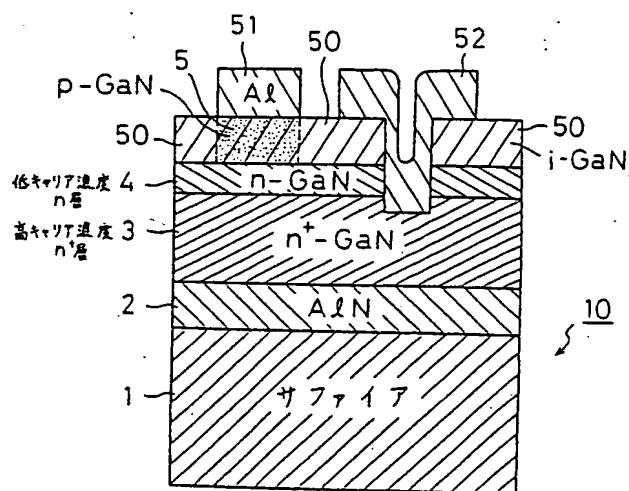
第 10 図



第 11 圖



第 12 図





第1頁の続き

⑫発明者	加藤	久喜	愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内
⑬発明者	山崎	史郎	愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内
⑭発明者	橋本	雅文	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
⑮発明者	赤崎	勇	愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内